Metallammoniaksalze

der Borsäure und phosphorigen Säure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Kgl. Bayr. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Richard Huppertsberg

aus Niederlahnstein.

ACAD. MONACENSIS BIBL.

Leipzig-Reudnitz.

Druck von August Hoffmann.

1903.

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Professors Dr. K. A. Hofmann im Chemischen Laboratorium des Staates zu München ausgeführt.

Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle diesem meinem verehrten Lehrer, sowie Herrn Geheimrat Professor Dr. A. v. Baeyer für das mir stets bewiesene Interesse herzlichst zu danken.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552320_0075

Meinem lieben Bruder Carl

in Dankbarkeit gewidmet.

Einleitung.

Unter den anorganischen Verbindungen bieten zur Zeit die komplexen Moleküle ein erhöhtes Interesse, da durch A. Werner die Behauptung aufgestellt wurde, dass die Valenzlehre allein nicht imstande sei, die in diesem Gebiete beobachteten Tatsachen zu erklären. Betrachtet man die Formel irgend einer komplexen Verbindung z. B. des Hexamminchromichlorides: $Cr(NH_3)_6 Cl_3$ oder des Ferrocyankaliums $Fe Cy_6 K_4$, so drängt sich sofort die Frage auf, durch welche Kräfte wird der Zusammenhalt der verschiedenartigen Bestandteile des Moleküls bewirkt. Nach der Valenzlehre ist das Chromatom imstande, drei Chloratome zu Chromichlorid zu binden und das Ferroatom kann 2 Cyangruppen festhalten; wie aber können dann die 6 Ammoniakmoleküle des Hexammins und die 4 Cyankaliummoleküle des Ferrocyankaliums von den beiden Salzen $Cr Cl_3$ und $Fe Cy_2$ zu einem Ganzen aufgenommen werden? Blomstrand und nach ihm Jörgensen haben für die Ammine angenommen, dass das Ammoniak wie mit Säuren, so auch mit Salzen zu Analogen des Salmiaks $NH_3 HCl$ sich vereinigen könne, und dies ist wohl auch bei manchen Verbindungen, wie z. B. beim schmelzbaren Präzipitat $Hg \begin{matrix} NH_3 Cl \\ NH_3 Cl \end{matrix}$ der Fall. Wenn aber 6 Moleküle Ammoniak auf ein Chromichlorid

treffen, dann führt diese Auffassung notwendig zur weiteren Annahme von Stickstoffketten, z. B.

$$\begin{array}{l} NH_3\ Cl \\ Cr\ NH_3\ Cl \\ NH_3\ NH_3\ NH_3\ NH_3\ Cl \end{array}$$

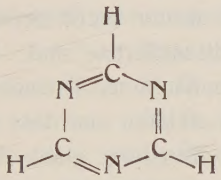
oder ähnlichen Gebilden, in denen Stickstoff an Stickstoff gebunden ist. Durch die Arbeiten von Curtius und dann von Thiele ist man aber berechtigt zu sagen, dass solche Stickstoffketten mit Valenzbindungen im höchsten Grade unwahrscheinlich sind. Direkt widerlegt wird die Auffassung von Blomstrand und Jörgensen durch die Tatsache, dass beim successiven Austritt von Ammoniakmolekülen aus dem Typus $Me(NH_3)_6\times_3$ successiv eine Aenderung in der Reaktionsfähigkeit der drei mit $\times$ bezeichneten Säurereste oder Halogenatome erfolgt. So ist im Purpureochlorid $Cr(NH_3)_5\ Cl_3$ ein Chloratom unbeweglich und nicht mehr direkt durch Silbernitrat fällbar, in den Tetramminen $Me(NH_3)_4\ Cl_3$ sind 2 Chloratome unbeweglich und in den Triamminen $Me(NH_3)_3\times_3$ zeigt keiner der Säurereste mehr das normale analytische Verhalten. Die Aenderung der Reaktionsfähigkeit der Säurereste kann vom Standpunkte der Valenztheorie aus nur durch die Annahme erklärt werden, dass die Bindungsweise dieser Acide sich ändert. Aber die Triammine $Me(NH_3)_3\times_3$ müssen nach Jörgensen ein Acid noch in derselben Bindung enthalten wie die Hexammine $Me(NH_3)_6\times_3$; denn nimmt man aus den im Sinne der Valenzlehre aufgebauten Formeln

$$\begin{array}{lll} NH_3\times & NH_3\times & NH_3\ NH_3\times \\ Cr\ NH_3\times & \text{oder } Cr\ NH_3\ NH_3\times & \text{oder } Cr\ NH_3\ NH_3\times \\ NH_3\ NH_3\ NH_3\ NH_3\times & NH_3\ NH_3\ NH_3\times & NH_3\ NH_3\times \end{array}$$

drei Moleküle Ammoniak fort, so muss doch in dem verbleibenden Triammin noch ein Acid durch Ammoniak-

vermittlung gebunden sein und demgemäss müsste seine Reaktionsfähigkeit die gleiche bleiben wie beim Hexammin. Da aber auch das dritte Acid in den Triamminen seine analytischen Funktionen eingebüsst hat, so ist damit die Formulierung im Sinne der Valenzlehre widerlegt.

Zur Erklärung der Ferrocyanide Fe Cy_6 K_4 hat man angenommen, dass die sechs Cyangruppen zu zwei Tricyanringen vereinigt seien, die folgende Bindungsweise besitzen:



K. A. Hofmann[1]) hat aber gezeigt, dass parallel zu den Eisenhexacyansalzen eine vollständige Reihe von Eisenpentacyaniden existiert, in denen ausser 5 Cyangruppen ganz beliebige Reste oder Moleküle wie H_2O, NH_3, SO_3 Na_2, AsO_3 HNa_2, NO_2 Na, NO, enthalten sind. Will man die Eisencyanwasserstoffsäuren aus der Valenzlehre erklären, dann muss man bei dem vollständigen Parallelismus der erwähnten Reihen annehmen, dass Dinge wie H_2O, NH_3, SO_3 Na_2, AsO_3 HNa_2, NO_2 Na, NO sich dem Cyan — CN — ähnlich verhielten und wie dieses am Aufbau des oben erwähnten Ringes sich beteiligen könnten. Dass solches unmöglich ist, braucht aber hier nicht ausgeführt zu werden; jeder Chemiker wird eine solche Annahme zurückweisen. Damit fällt die Deutung im Sinne der Valenzlehre auch für die Eisencyansäuren.

A. Werner behält nun die Valenzlehre bei, aber er

[1]) Liebigs Annalen 312, pg. 1.

fügt einen ganz neuen Begriff hinzu, indem er die Ursache der Komplexbildung in dem Schwermetallatom sucht und diesem ausser den im Sinne der Valenzlehre tätigen Kräften noch die Fähigkeit und das Bestreben zuweist, den umgebenden Raum gesetzmässig zu erfüllen. Ein Hexamminchlorid z. B. enthält im Zentrum eines Oktaëders das Schwermetallatom und in den sechs Ecken die sechs Ammoniakmoleküle, während die Säurereste ausserhalb dieses Komplexes in einer zweiten Sphäre sich befinden und darum leicht beweglich und in wässeriger Lösung abdissociierbar sind. Dass diese Theorie imstande ist, die beobachteten Tatsachen in überraschend einfacher Weise zu erklären und dass sie zu erfolgreichen Versuchen wichtige Anregung giebt, das geht aus der in neuester Zeit so ausserordentlich schnell angewachsenen Litteratur zur Genüge hervor. In den fertigen Komplexen hält zweifellos das zentrale Metallatom die verschiedenen „koordinierten" Gruppen oder Moleküle zusammen, wie daraus folgt, dass man in den Amminen z. B. $Co(NH_3)_6\ Cl_3$ die Chloratome durch verschiedene Säurereste ersetzen kann, ohne dass der Komplex verändert wird und dass man in Ferrocyankalium $Fe\ Cy_6\ K_4$ an Stelle von Kalium sowohl fast alle Metalle als auch Wasserstoff, ohne Zerfall des Ganzen einführen kann.

Bei der Bildung der Komplexe spielen aber ausser dem Schwermetallatom und den damit sich direkt — also in erster Sphäre — vereinigenden Gruppen oder Molekülen auch die nicht an dem Aufbau des Komplexes sich beteiligenden Säurereste oder Metallatome eine wichtige, wenn auch sekundäre Rolle. So erhält man z. B. aus Ferrosalz und Cyannatrium oder Cyanammon wenig resp. kein Ferrocyansalz, während Cyankalium in guter Ausbeute Ferrocyankalium liefert.

Der Zweck vorliegender Arbeit war nun, zu untersuchen, in welchem Maasse die Bildung von Metallammoniaksalzen beeinflusst wird von der Natur der betreffenden Säuren. Als solche wählte ich Borsäure und und phosphorige Säure. Es hat sich gezeigt, dass diese bei demselben Schwermetall wesentlich andere Ammoniaktypen hervorbringen als z. B. Salpetersäure, Schwefelsäure oder die Halogenwasserstoffsäuren.

Ich erhielt folgende Verbindungen:

Aus Kupferhydroxyd und ammoniakalischer Borsäure $B_4O_7Cu\ 4NH_3\ 7H_2O$

aus Nickelsalz „ „ $B_4O_7Ni\ 4NH_3\ 7H_2O$

aus Kobaltsalz „ „ $B_4O_7Co^{II}\ 4NH_3\ 7H_2O$

u. $B_4O_7Co^{II}\ 4NH_3\ 11H_2O$

u. $B_4O_9Co^{III}\ 4NH_3\ 7H_2O$

aus Quecksilberoxyd „ „ $B_4O_7Hg\ 3NH_3\ 4H_2O$

aus Chromhydroxyd „ „ $B_6O_{12}Cr_2\ 3NH_3\ 6H_2O$

aus Silberoxyd „ „ $B_8O_{13}Ag_2\ 4NH_3\ 7H_2O$

ferner:

Aus Kupfersulfat und ammoniakalischer Phosphorigsäurelösung $2PO_3HCu\ 5NH_3$

aus Nickelsulfat „ „ $PO_3HNi\ 2NH_3$

aus Kobalthydroxydul $(PO_3H)_4Co^{II}_3(NH_4)_2\ 4NH_3\ 3H_2O$

aus Zinkhydroxyd „ $PO_3HZn\ 2NH_3$

aus Chromisulfat „ $(PO_3H)_4Cr_2(NH_4)_2\ 8NH_3\ 3H_2O$

Ein Blick auf die vorliegende Tabelle zeigt, dass bei den Boraten, die Kupfer-, Nickel- und Kobaltosalze analog zusammengesetzt sind, indem das Salz der Tetraborsäure mit 4 Molekülen Ammoniak und 7 Molekülen Wasser verbunden ist. Diese zahlenmässige Uebereinstimmung ist sehr auffallend, weil Kobalt und Nickel sich als Chloride, Nitrate oder Sulfate von Kupfer ganz wesentlich unterscheiden in Bezug auf die Anzahl der

mit diesen Salzen in Verbindung tretenden Wasser- und Ammoniakmoleküle. Das Kupfersulfat $Cu\,SO_4 + 5H_2O$ liefert mit überschüssigem Ammoniak das bekannte intensivblaue Kupferammoniaksulfat $Cu\,SO_4\,4NH_3\,1H_2O$. Aus Kuprichlorid und Ammoniak entsteht in konzentrierter Lösung das analog zusammengesetzte, gleichfalls dunkelblaue Chlorid $Cu\,Cl_2\,4NH_3\,1H_2O$. Durch Uebersättigen einer Kuprinitratlösung mit Ammoniak erhält man grosse blaue Krystalle von der Zusammensetzung $Cu(NO_3)_2\,4NH_3$. Bei den Kupriammoniaksalzen kommen also normaler Weise 4 Moleküle Ammoniak auf ein Kupfersalz. Auch das Kupfertetraborat schliesst sich diesem Typus an.

Kobalt und Nickelsalze mit Halogenwasserstoffsäuren oder den einfachen Sauerstoffsäuren bilden aber bei Gegenwart von Ammoniak zunächst Hexammine von der allgemeinen Formel $Me(NH_3)_6\times_2$. So kennt man in krystallisiertem Zustand die Verbindungen: $Co\,Cl_2, 6NH_3$; $Co\,Br_2, 6NH_3$; $Co(NO_3)_2, 6NH_3$; $Ni\,Cl_2, 6NH_3$; $Ni\,Br_2, 6NH_3$; $Ni\,SO_4, 6NH_3$; von diesen sind die Nickelsalze auch an der Luft beständig, während die Kobaltoammoniaksalze durch Oxydation leicht übergehen in Kobaltiammine. Bei den Boraten von Kobalt und Nickel treten aber nicht sechs Moleküle Ammoniak, sondern nur vier auf, wie beim Kupfer und merkwürdigerweise ist auch die Anzahl der Wassermoleküle bei Kobalt-, Nickel- und Kupferborat dieselbe. Das Kobaltammonborat ist an der Luft beständig zum Unterschied von den oben zitierten Kobaltoammoniaksalzen.

Aus diesem Vergleich der Kupfer-, Nickel- und Kobaltammoniaksalze mit verschiedenen Säuren folgt, dass die Borsäure einen bestimmenden Einfluss auf das entstehende Ammin ausübt, dass ihre Anwesenheit den

Typus Me $4NH_3$ $7H_2O$ entwickelt, auch wenn dieser (wie bei Kobalt und Nickel) sonst bei dem Metalle nicht vorkommt. Aehnliche Folgerungen ergeben sich aus den Ammoniakboraten von Quecksilber, Chrom und Silber, wie auch aus den oben gleichfalls aufgezählten Phosphiten.

Im Anhang an diese Arbeit sei es mir gestattet, eine Borsäureresorcinverbindung zu beschreiben, die zufällig erhalten wurde, und die wegen ihrer Analogie mit dem Fluoreszeïn einiges Interesse beansprucht.

Die in vorliegender Arbeit gebrauchten Abkürzungen von Litteraturstellen bedeuten:

A = Liebigs Annalen,
P. A = Poggendorfs Annalen,
J = Jahresberichte (Vieweg & Sohn),
Z = Wagner's Jahresberichte,
Schw = Schweiggers Journal für Chemie und Physik,
C. r. = Comptes rendus,
Am. Ch. J = American Chemical Journal,
Z. f. anorg. Ch = Zeitschrift für anorganische Chemie,
Z. f. anal. Ch = Zeitschrift für analytische Chemie.

Bei den Berechnungen wurden die Atomgewichte auf O = 16 bezogen und dementsprechend für H = 1,01, B = 11, C = 12, P = 31, Cr = 52,1, Ni = 58.7, Co = 59, Cu = 63,6, Zn = 65,4, Ag = 107,93 und für Hg = 200,3 eingesetzt.

Salze der Borsäure.

Die Borsäure ist eine schwache Säure, die mit den Oxyden der Schwermetalle keine oder doch nur wenig charakterisierte Verbindungen bildet. Zwar haben Rose[1]) und Herapath[2]) verschiedene Salze beschrieben, die sie beim Vermischen von Boraxlösung mit den Lösungen von Salzen einiger Schwermetalle erhalten haben. Jedoch sind diese Körper durchweg pulverige amorphe Niederschläge, deren Reindarstellung die grössten Schwierigkeiten bietet. Erst vor Kurzem ist es dem französischen Forscher Ouvrard[3]) gelungen, ein in Prismen krystallisierendes Kadmiumborat darzustellen; doch erhielt er dieses nicht auf wässerigem Wege, sondern aus dem Schmelzfluss, indem er eine Schmelze von Borsäureanhydrid, Fluornatrium und Kadmiumoxyd erstarren liess.

Es ist nun schon lange bekannt, dass man auch von schwachen Säuren krystallisierende Salze mit Schwermetallen erhalten kann, wenn man deren Basizität durch Hinzutritt von Ammoniak erhöht[4]); alsdann entstehen Körper, die empirisch die Zusammensetzung von Salzen

---

[1]) P. A, 87 und 88.

[2]) J. 1849 und A. 72.

[3]) C. r. 130.

[4]) Erwähnt sei hier z. B. das Kupriammoniumkarbonat: $CuO\ 2NH_3\ CO_2$.

haben, an die Ammoniak addiert ist, in denen man aber neuerdings Komplexe annimmt, die aus einem Metallatom und einem oder mehreren Molekülen Ammoniak zusammengesetzt sind. Es ist mir nun in der Tat gelungen, eine Reihe von gut krystallisierten Salzen der Borsäure mit Schwermetalloxyden bei Gegenwart von Ammoniak herzustellen. Wie schon in der Einleitung erwähnt wurde, ergab sich dabei das theoretisch interessante Resultat, dass die Borsäure einen bestimmenden Einfluss auf die entstehenden Metallammoniakkomplexe ausübt, insofern Kupfer-, Nickel- und Kobaltooxyd übereinstimmende Verbindungen liefern, während bei Anwesenheit von Ammonsalzen stärkerer Säuren, wie Salmiak, Ammonitrat oder -sulfat die drei Metalle ganz verschiedene Ammintypen entwickeln.

Grosse Sorgfalt erforderte der analytische Teil der Arbeit, wie überhaupt die Bestimmung der Borsäure zu den interessantesten und schwierigsten Kapiteln der analytischen Chemie gehört. Ich werde daher bei den verschiedenen Körpern auf die Bestimmung der Borsäure zurückkommen.

Diejenige Base, von der am längsten die Fähigkeit, mit Ammoniak lösliche Verbindungen einzugehen, bekannt ist, ist das Kupferoxyd; mit dieser Base begann ich auch meine Versuchsreihe. Gut gereinigtes Kupferhydroxyd wurde in möglichst wenig ca. 7%igem Ammoniakwasser gelöst und in die Lösung krystallisierte Borsäure eingetragen. Aus dem tiefdunkelblauen Filtrat schieden sich nach öfterem Umschütteln bei niederer Temperatur (ca. $+ 5^0$) im Laufe mehrerer Tage schöne blaue Krystalle ab. Diese wurden nach dem Abgiessen der Mutterlauge auf dem Filter mehrere Male mit konzentriertem Ammoniak behandelt, dann zwischen Fliess-

papier von noch etwa anhaftender Lauge befreit und zuletzt zweimal aus 10%igem Ammoniakwasser umkrystallisiert. Das Trocknen der an der Luft sehr wenig beständigen Krystalle geschah in Ammoniakatmosphäre, d. h. in einem Exsiccator, der Aetzkali, Aetzkalk und Salmiak enthielt. Die Analysenzahlen sind folgende:

0,3815 gr. Substanz ergaben CuO = 0,0728 gr
0,4025 „ „ „ B_2O_3 + CuO = 0,2137 „
0,2390 „ „ „ H_2O = 0,1362 „
0,1130 „ „ erforderten 11,2 ccm $^1/_{10}$ normal Salzsäure zur Bestimmung des Ammoniaks.

Prozentual ergiebt sich:

	gef. %	Verhältnis	ber. % f. $B_4O_7Cu4NH_3 7H_2O$
CuO	= 19,1	0,24 = 1	19,2
B_2O_3	= 34,0	0,49 = 2	33,9
NH_3	= 16,8	1,00 = 4	16,5
H_2O	= 30.3	1,68 = 7	30,4
	100,2		

Die Krystalle dieses Kupriammoniumborates sind lasurblau und zeigen Diamantglanz; ihre Lösung reagiert, wie zu erwarten ist, stark alkalisch. Ausgebildet sind durchweg nur drei gestreifte Prismenflächen, die annähernd rechte Winkel miteinander bilden. Die obere und untere, sowie die hintere Begrenzung ist nicht ebenflächig und zwar so gestaltet, dass der Habitus der Krystalle eine gewisse Aehnlichkeit mit Tetraëdern hat. Im polarisierten Licht zeigen die Krystallsplitter Doppelbrechung. Das Salz ist in Alkohol unlöslich und es wird deshalb aus der ammoniakalischen Lösung, wenn sie nicht zu verdünnt ist, durch Alkohol gefällt. Dabei scheidet sich zunächst ein schweres, schleimiges Oel ab, das erst nach längerem Stehen unter Alkohol fest

wird, dagegen beim Schütteln bald krystallinisch erstarrt. Von Interesse ist das Verhalten des Körpers gegen Wasser. Während er sich in ammoniakalischem Wasser klar löst und aus der Lösung beim Zusatz von Alkohol wieder ausfällt, wird er von reinem Wasser zersetzt. Schon in der Kälte scheiden sich nach wenigen Minuten blaugrüne Flocken ab, während Ammoniak entweicht und die Lösung, die bei längerem Kochen farblos wird, freie Borsäure enthält. Kocht man den flockigen Niederschlag wiederholt mit reinem Wasser aus, so erhält man schliesslich von Borsäure vollkommen freies Kupferoxyd. Beim zwölfstündigen Erhitzen des Kupriammoniumborates mit einem grossen Ueberschuss an Wasser im Einschmelzrohr auf 150° geht die Zersetzung nicht bis zum Kupferoxyd, sondern es wird lediglich der oben erwähnte blaugrüne Körper gebildet. Ebenso erleidet das Salz beim Liegen an der Luft Zersetzung; es verliert Ammoniak, und aus diesem Grunde ist es durchaus nötig, die Krystalle in Ammoniakatmosphäre zu trocknen. Setzt man zu der salzsauren Lösung des Körpers Natronlauge und kocht, so wird quantitativ alles Kupfer als Oxyd gefällt, wie folgende Zahlen zeigen:

angew. Subst.	gef. CuO	ber. f. $B_4 O_7 Cu\ 4NH_3\ 7H_2O$
0,1930 gr	0,0375 gr	0,0368 gr

Zink reduziert schon bei gewöhnlicher Temperatur aus der ammoniakalischen Lösung alles Kupfer; die Flüssigkeit wird farblos und scheidet bei Zusatz von Alkohol einen weissen, flockigen Niederschlag aus, der Zink, Borsäure und Ammoniak enthält und der beim Stehen unter Alkohol langsam erstarrt. Kohlensäure und schweflige Säure zersetzen die blaue Lösung des Kupfersalzes schnell und vollkommen. Beim Einleiten von Kohlen-

säure in die durch Zusatz von ein paar Tropfen Ammoniak erzielte, klare Lösung des Salzes fällt blaues, basisches Kupferkarbonat, während ein Teil des Kupfers infolge des gebildeten Ammoniumkarbonates in Lösung gehalten wird; schweflige Säure scheidet weisses Kuprosulfit ab, das, feucht an der Luft liegend, durch Sauerstoffaufnahme schnell blau wird. Beim anhaltenden Erhitzen auf etwas über 100° verliert der Körper nach und nach alles Wasser und alles Ammoniak; seine Farbe geht dabei in Blaugrün über, bis schliesslich bei höherer Temperatur eine braune Schmelze von Borsäureanhydrid mit Kupferoxyd hinterbleibt.

Zu demselben Kupferammoniakborat $B_4 O_7 Cu\ 4NH_3\ 7H_2O$ gelangt man, wenn man Borsäure in einem grossen Ueberschuss von nicht zu konzentriertem Ammoniakwasser löst und dazu eine ziemlich gesättigte Kupfervitriollösung hinzugiebt, bis ein bleibender Niederschlag entsteht. (Es empfiehlt sich, nicht zu starkes Ammoniakwasser zu verwenden, da sich sonst sehr leicht weisse Krystalle von Ammoniumborat[1]) abscheiden.) Vom Niederschlag wird abfiltriert und das Filtrat bis zur Krystallisation in Ammoniakatmosphäre eingeengt. Die erhaltenen Krystalle, die wiederholt aus Ammoniak umkrystallisiert wurden, sind frei von jeder Spur Schwefelsäure. Die Schwefelsäure des Kupfervitriols geht bei diesem Umsatz somit zum Teil an Ammoniak; wahrscheinlich bildet sich bei dieser Reaktion aber auch Kupfersulfatammoniak, das aber viel leichter löslich ist als das Borat und deshalb in Lösung bleibt. Zur Kontrolle, ob die auf diesem Wege dargestellten Krystalle

[1]) Schon seit langer Zeit sind mehrere Borate des Ammoniums bekannt und von Miller (P. A. 23) Rammelsberg (P. A. 90. J. 1853) und Gmelin (Schw. 15) beschrieben worden.

des Borates identisch sind mit denjenigen, die man bei Verwendung von Kupferoxyd erhält, wurde nur eine Kupferbestimmung ausgeführt. Dieselbe ergab:

angew. Subst.	gef. CuO	ber. f. $B_4O_7Cu\,4NH_3\,7H_2O$
0,3040 g.	0,0575	0,0581 gr

Es erübrigt nur noch, kurz auf die Bestimmung der Borsäure einzugehen. Dazu wurde Calciumoxyd bis zur Gewichtskonstanz im Platintiegel auf hellste Rotglut erhitzt, dann das Salz hinzugegeben, vermittelst eines Platindrahtes mit dem Kalk gemischt, angefeuchtet und wiederum bis zur Gewichtskonstanz geglüht. Die Gewichtszunahme des Tiegels vermindert um die der angewandten Substanz entsprechenden Gramme Kupferoxyd ergiebt den Gehalt an Borsäureanhydrid.

Die aus Kupferoxyd und Ammoniak entstehende Base ist also im Stande, nicht nur mit starken Säuren, wie Schwefelsäure oder Salpetersäure, charakteristische Verbindungen zu geben, sondern auch mit der schwach sauren Borsäure.

Aehnlich dem Kupferhydroxyd verhält sich das Nickelhydroxyd; auch dieses giebt in Verbindung mit Ammoniak ein leicht und schön krystallisierendes Salz der Borsäure. Dieses Nickelammoniakborat wurde dargestellt durch Vermischen einer stark ammoniakalischen Borsäurelösung mit einer ziemlich konzentrierten Lösung von Nickelsulfat. Die Krystallisation begann bald und die Krystalle wurden auf genau dieselbe Weise gereinigt und getrocknet, wie dies oben beim Kupfersalz angegeben wurde. Auch beim Aufschlämmen von Nickelhydroxyd mit Ammoniak und Borsäure erhält man eine blaue Lösung, aus der sich beim Krystallisieren die

blauen Nickelkrystalle abscheiden. Dabei ist Sorge zu tragen, dass das Nickelhydroxyd in grossem Ueberschuss zugegen ist, da man sonst ein Gemenge von Ammonborat und Nickelammonboratkrystallen erhält.

Die für die reinen blauen Krystalle ermittelten Zahlen sind:

0,4036 gr	Substanz	ergaben	$NiO = 0{,}0731$ gr
0,3165 „	„	„	$B_2O_3 + NiO = 0{,}1668$ „
0,1840 „	„	„	$H_2O = 0{,}1054$ „
0,1695 „	„	erfordern	16,6 ccm

$^1/_{10}$ normal Salzsäure zur Neutralisation des mit Kalilauge abdestillierten Ammoniaks. Die Borsäurebestimmung wurde hier wiederum wie beim Kupfersalz indirekt ausgeführt. Aus obigen Zahlen berechnet sich:

gef. %	Verhältnis	ber. % f. $B_4O_7Ni\,4NH_3\,7H_2O$
$NiO = 18{,}1$	$0{,}24 = 1$	18,25
$B_2O_3 = 34{,}6$	$0{,}49 = 2$	34,23
$NH_3 = 16{,}7$	$1{,}0 = 4$	16,67
$H_2O = 30{,}7$	$1{,}7 = 7$	30,85
100,1		

woraus die Formel resultiert:

$$B_4O_7Ni\,4NH_3\,7H_2O$$

die also der analogen Kupferverbindung: $B_4O_7Cu\,4NH_3\,7H_2O$ entspricht. Die Krystalle sind hellblau, etwas heller als der Kupfervitriol. Sie bilden ein Aggregat von kleinen prismatischen Nadeln und zeigen im polarisierten Licht prächtige Interferenzfarben. Mit Wasser zersetzen sie sich unter Abscheidung eines grünlichweissen Niederschlages; dabei entweicht Ammoniak, die

Flüssigkeit wird farblos und enthält freie Borsäure. Bei wiederholtem Auskochen mit Wasser hinterbleibt grünes Nickelhydroxyd, das keine Spur Borsäure mehr enthält; ebenso ist in der Lösung kein Nickel mehr nachzuweisen, so dass also die Zersetzung quantitativ erfolgt. In ammoniakalischem Wasser lösen sich die Krystalle ohne Zersetzung auf und können aus der Lösung durch Alkohol wieder gefällt werden, da sie in diesem unlöslich sind. Beim Erhitzen auf wenig über 100^0 entweicht sowohl alles Ammoniak wie alles Wasser; die Farbe des Körpers geht dabei zunächst in Grün, dann in Gelb und schliesslich in Braun über. Natronlauge scheidet beim Kochen das Nickel quantitativ als Hydroxyd ab, wie aus folgenden Zahlen hervorgeht:

angew. Subst.	gef. NiO	ber.
0,2160 gr	0,0397 gr	0,0391 gr

Wie das Kobalthydroxydul im Allgemeinen grosse Fähigkeit besitzt, sich mit Ammoniak zu vereinigen, so hat sich gezeigt, dass es in Verbindung mit Ammoniak auch mit der schwachen Borsäure Salze zu liefern vermag. Es wurden zwei Kobaltosalze erhalten, die sich in ihrer Zusammensetzung nur durch ihren Wassergehalt voneinander unterscheiden.

Fügt man zu ammoniakalischer Borsäurelösung Kobaltsulfat hinzu, so krystallisiert ein Salz aus, das folgende Zusammensetzung hat:

0,2100 gr	Substanz	ergaben $Co_3 O_4$	= 0,0415 gr
0,1205 „	„	„ $B_2 O_3$	= 0,0410 „
0,2220 „	„	„ $H_2 O$	= 0,1280 „
0,2550 „	„	gebrauchen	25,2 ccm

$^1/_{1}$„ normal Säure zur Bindung des Ammoniaks. Aus diesen Ziffern berechnet sich:

gef. %	Verhältnis	ber. % f. $B_4 O_7 Co\ 4NH_3\ 7H_2O$
Co O = 18,4	0,24 = 1	18.3
$B_2 O_3$ = 34,0	0,48 = 2	34,3
NH_3 = 16,9	1,0 = 4	16,6
H^2O = 30,9	1,7 = 7	30,8
100.2		

woraus sich die Formel ergiebt:

$$B_4 O_7 Co\ 4NH_3\ 7H_2O.$$

Dieses Salz ist von rostbrauner Farbe und stark doppelbrechend; es krystallisiert in $^1/_2$ bis $^3/_4$ cm langen tetragonalen Säuren, die aus dem Prisma und der Pyramide erster Art bestehen. Das zweite Kobaltsalz wurde beim Aufschlämmen von Kobalthydroxydul in nicht zu konzentrierter ammoniakalischer Borsäurelösung erhalten, es bildet gelbrote, kurze schiefwinklige Säulen. Die Analyse dieses Salzes ergab:

0,2018 gr Substanz enthielten $Co_3 O_4$ = 0,0337 gr
0,1025 „ „ „ $B_2 O_3$ = 0,0292 „
0,2140 „ „ erforderten $^1/_{10}$ HCl = 18,5 ccm

und hieraus folgende Zahlen:

gef. %	Verhältnis	ber. % f. $B_4 O_7 Co\ 4MH_3\ 11H_2O$
Co O = 15,7	0,20 = 1	15,6
$B_2 O_3$ = 28,5	0,40 = 2	29,0
NH_3 = 14,7	0,87 = 4	14,3
H_2O = 41,1	2,20 = 11	41,1

sodass diesem Salz die Formel zukommt:

$$B_4 O_7 Co\ 4NH_3\ 11H_2O.$$

Das chemische Verhalten dieser beiden Körper ist vollkommen gleich und ihre Reaktionen sind analog denen des Nickelsalzes. In kaltem Wasser lösen sie sich zunächst unverändert auf; beim Erhitzen jedoch wird die Lösung bald braun und missfarben und allmählich scheidet sich ein brauner Niederschlag ab. Erhitzt man die trocknen Salze, so entweicht stetig Ammoniak und Wasser, während gleichzeitig ihre Farbe von Rot in Blau übergeht. Da die wässerige Lösung sich beim Erwärmen leicht zersetzt und mit angesäuerter Jodkaliumlösung kein Jod ausscheidet, so liegen Kobalto- nicht Kobaltiammoniakverbindungen in diesen Körpern vor, was auch der analytischen Formel insofern entspricht, als die zweibasische Tetraborsäure pro Molekül nur ein Atom des zweiwertigen Kobalts sättigen kann.

Ausser diesen beiden Abkömmlingen des Kobaltoxyduls habe ich auch noch ein Ammoniakborat des Kobaltioxyds dargestellt. Ich erhielt es, indem ich durch eine verdünnte Lösung von Kobaltsulfat in ammoniakalischer Borsäurelösung beständig vermittelst der Wasserstrahlpumpe Luft durchleitete. Sehr langsam erfolgte Krystallisation, die aber, nachdem einmal die ersten Krystalle gebildet waren, rasch fortschritt. Das Salz, das vollkommen frei von Schwefelsäure ist, wurde wiederholt mit verdünntem Ammoniakwasser gewaschen und in Ammoniakatmosphäre getrocknet. Die quantitative Bestimmung lieferte folgende Zahlen:

0,3760 gr	Substanz	ergaben	$Co_3 O_4$	= 0,1170 gr
0,2035 „	„	„	$B_2 O_3$	= 0,0560 „
0,1980 „	„	„	$H_2 O$	= 0,929 „
0,3140 „	„	erfordern	$^1/_{10}$ n HCl	= 25,4 ccm.

Hieraus ergiebt sich:

gef. %		Verhältnis		ber. % f. $B_4O_9Co_2 4NH_3 7H_2O$
Co_2O_3	= 33,8	0,20	= 1	33,3
B_2O_3	= 27,5	0,40	= 2	28,0
NH_3	= 13,8	0,8	= 4	13,6
H_2O	= 25,0	1,4	= 7	25,1
	100,1			

und die Formel:

$Co_2O_3\ 2B_2O_3\ 4NH_3\ 7H_2O$ oder $B_4O_9\ Co_2^{III}\ 4NH_3\ 7H_2O$

Das Salz besteht aus sehr leichten, mikroskopisch kleinen Nädelchen von dunkelbrauner Farbe und zeigt zwischen den Nicols keine Doppelbrechung. In Wasser löst es sich nur schwierig, doch ist die Lösung auch beim Erwärmen beständig. Mit verdünnter Salzsäure entwickelt es schon in der Kälte lebhaft Chlor und scheidet dementsprechend ebenfalls in der Kälte aus angesäuerter Jodkaliumlösung Jod aus. Natriumhypochlorit verändert die Salzlösung, wenn genügend Ammoniak zugegen ist, nicht. Aus all diesen Reaktionen geht hervor, dass das Kobalt in diesem Salze dreiwertig auftritt, was man auch aus dem Verhalten des Körpers gegen starke konzentrierte Säuren schliessen muss. Uebergiesst man nämlich die Krystalle mit konzentrierter Salzsäure, so entsteht ein in verdünnter warmer Salpetersäure schwerlösliches, olivengrünes Pulver, das nach dem Auswaschen nur noch Kobalt, Ammoniak und Chlorwasserstoffsäure enthält. Aehnlich erhält man mit konzentrierter Schwefel- oder Salpetersäure rote ammoniakhaltige Niederschläge.

In allen Kobaltsalzen wurde die Borsäure nach den Angaben von Gooch und Jones[1]) bestimmt und lieferte

[1]) Am. Ch. J. 55, Z. f. anorg. Ch. 19.

befriedigende Zahlen, während ich mit der von Jörgensen[1]) empfohlenen Titration der Borsäure mit Glycerin und Natronlauge und Phenolphtaleïn als Indikator durchweg schlechte Werte erzielte. Gooch und Jones destillieren die Borsäure wiederholt mit Essigsäure und Methylalkohol als Borsäuremethylester ab, und zwar ziehen diese Forscher Essigsäure der Salpetersäure vor, weil dadurch die explosionsartigen Verpuffungen, die beim Eindampfen des Esters mit Kalk bei Gegenwart von Salpetersäure sehr leicht eintreten, vermieden werden. Der Ester wird über gewogenem und geglühtem Calciumoxyd aufgefangen, dann bei ziemlich niedriger Temperatur der Alkohol verflüchtigt, erst gelinde und schliesslich heftig bis zur Gewichtskonstanz geglüht.

Wie die Formeln der bis jetzt beschriebenen Körper zeigen, liefern die Ammoniakverbindungen des Kupferoxyds, Nickel und Kobaltoxyduls Salze, die der Tetraborsäure entsprechen. Aehnlich entsteht auch aus Quecksilberoxyd und ammoniakalischer Borsäurelösung ein Salz der Tetraborsäure, das sich jedoch auffallender Weise nicht von der Millonschen Base: $OHg_2\ NH_2\ OH$ ableitet. Es ist dies merkwürdig, weil sonst aus allen untersuchten Sauerstoffsäuren bei Gegenwart von Ammoniak und Quecksilberoxyd Salze der Millonschen Base mit der allgemeinen Formel: $OHg_2\ NH_2\ O$—Acid entstehen.

Zur Darstellung des Quecksilberammonborates wurde frisch gefälltes Quecksilberoxyd in Ammoniak und Borsäure gelöst. Aus der farblosen Lösung krystallisierten weisse, undurchsichtige Plättchen des quadratischen Sys-

[1]) Z. f. anal. Ch. 1897.

tems, die im Polarisationsapparat kaum Interferenzfarben zeigten. Die Analysenzahlen sind:

0,4360 gr Substanz ergaben Hg S = 0,2115 gr
0,3940 „ „ „ $B_2 O_3$ = 0,1155 „
0,3805 „ „ „ $H_2 O$ = 0,1214 „
0,4360 „ „ erforderten $^1/_{10}$ n HCl = 26,4 ccm.

Diese Zahlen ergeben prozentual:

gef. %	Verhältnis	ber. % f. $B_4 O_7$ Hg $3NH_3 4H_2O$
Hg O = 45,2	0,209 = 1	45,1
$B_2 O_3$ = 29,3	0,420 = 2	29,2
NH_3 = 10,3	0,606 = 3	10,6
H_2O = 15,6	0,86 = 4	15,1
100,4		

und somit die Formel:

$$B_4 O_7 Hg\ 3NH_3\ 4H_2O.$$

Die Borsäure wurde einfach durch Glühen mit Kalk bestimmt.

Mit Wasser zerfällt dieses Quecksilberammoniakborat unter Bildung eines amorphen, basischen Salzes. Nach längerem Kochen enthält die Lösung kein Quecksilber mehr, wohl aber freie Borsäure. Natronlauge und Natriumkarbonat fällen einen weissen, etwas ins Gelbliche spielenden Niederschlag; dieser wie die Lösung enthalten Borsäure. In Alkohol ist das Salz unlöslich.

Das Chromhydroxyd hat nur geringe Tendenz, sich mit Ammoniak und Ammonsalzen zu verbinden, doch vereinigt es sich mit Ammoniak und Borsäure zu einem schön krystallisierenden Salz. Dieses wurde erhalten beim Krystallisieren der tiefdunkelgrünen Lösung von Chromhydroxyd in Ammoniak und Borsäure. Es besitzt

ein aus bläulich-grünen Lamellen zusammengesetztes, strahliges Gefüge und zeigt im polarisierten Licht sehr starke Interferenzfarben. Die Zusammensetzung ist folgende:

0,2405 gr Substanz ergaben Cr_2O_3 = 0,0693 gr
0,1365 „ „ „ B_2O_3 = 0,0550 „
0,2130 „ „ erfordern $^1/_{10}$ n HCl = 12,9 ccm.

Aus diesen Zahlen folgt:

gef. %	Verhältnis	ber. % f. $B_6O_{12}Cr_2 3NH_3 6H_2O$
Cr_2O_3 = 28,8	0,2 = 1	28,8
B_2O_3 = 40,4	0,58 = 3	40,5
NH_3 = 10,3	0,6 = 3	10,0
H_2O = 20,5	1,15 = 6	20,7

und somit die Formel:

$Cr_2O_3\ 3B_2O_3\ 3NH_3\ 6H_2O$ oder $B_6O_{12}Cr_2\ 3NH_3\ 6H_2O$.

Da sich beim Erhitzen des Salzes mit Kalk unter Sauerstoffaufnahme Calciumchromat bilden würde, so musste die Borsäure wie bei den Kobaltverbindungen (vgl. pag. 25) nach der Methode von Gooch und Jones bestimmt werden.

In reinem Wasser löst sich das Salz leicht mit dunkelgrüner Farbe; bei gewöhnlicher Temperatur hält sich die Lösung längere Zeit unverändert. Beim Kochen jedoch scheidet sich schnell Chromhydroxyd ab, und in der überstehenden Lösung, die dabei farblos wird, befindet sich freie Borsäure. Wie zu erwarten ist, löst sich das Chromammoniakborat in kalter Natronlauge mit ebenfalls grüner Farbe und beim Kochen der Lösung scheidet sich ein blaugrüner, missfarbener Niederschlag ab. Durch Natriumkarbonat wird dagegen quantitativ Chromhydroxyd gefällt:

angw. Subst. gef. Cr_2O_3 ber. f. $B_6O_{12}Cr_2 3NH_3 6H_2O$
0,2410 gr 0,0705 gr 0,0694 gr

In Alkohol löst sich das Salz nicht; es wird deshalb aus der ammoniakalischen Lösung durch Alkohol als grünes Oel abgeschieden, das erst nach längerem Stehen unter Alkohol fest wird. Beim Erhitzen geht das Salz unter stetiger Abgabe von Wasser und Ammoniak in eine grüne Schmelze über.

Während die vorhin betrachteten Salze der zweiwertigen Metalle sich sämtlich von der Tetraborsäure ableiten, tritt in dem soeben beschriebenen Chromammonborat nicht diese, sondern eine Hexaborsäure auf und in dem Salz des dreiwertigen Kobalts ist wahrscheinlich eine Säure $B_4O_9H_6$ enthalten, die bereits Berzelius[1]) erwähnt. In dem nun zu beschreibenden Silberammonborat $4B_2O_3 Ag_2O 4NH_3 7H_2O$ ist eine Oktoborsäure enthalten; denn das Ammoniak ist nicht salzartig gebunden und auf ein Molekül Silberoxyd treffen acht Atome Bor. Nun können 4 Atome Bor keine einbasische Säure liefern, sodass die halbierte Formel $2B_2O_3 {}^1/_2Ag_2O 2NH_3 3{,}5H_2O$ unmöglich ist, wohl aber können 2 Moleküle Tetraborsäure $B_4O_7H_2$ unter einmaligem Wasseraustritt eine zweibasische Oktoborsäure bilden. Das entspricht dem vorliegenden Fall.

Das Silberammoniakborat wurde erhalten beim Eintragen von Silberoxyd in eine konzentrierte, stark ammoniakalische Borsäurelösung; beim Einengen der Lösung in Ammoniakatmosphäre scheiden sich kleine, scheinbar hexagonale Nädelchen von weisser Farbe ab. Der Körper zeigt lebhafte Interferenzfarben. Bei der Analyse wurden folgende Zahlen ermittelt:

[1]) Schw. 23, 261.

0,1530 gr Substanz ergaben $AgCl = 0{,}0625$ gr
0,2115 „ „ „ $Ag + B_2O_3 = 0{,}1485$ „
0,1655 „ „ „ $H_2O = 0{,}0548$ „
0,2450 „ „ erfordern $^1/_{10}$ n HCl = 13,8 ccm.

Hieraus ergiebt sich:

	gef. %	Verhältnis	ber. % f. $B_8O_{13}Ag_2 4NH_3 7H_2O$
Ag_2O	= 32,9	0,14 = 1	33,0
B_2O_3	= 39,4	0,56 = 4	39,6
NH_3	= 9,7	0,57 = 4	9,6
H_2O	= 17,7	0,96 = 7	17,8
	99,7		

woraus die Formel resultiert:

$$4B_2O_3\ Ag_2O\ 4NH_3\ 7H_2O.$$

In Wasser sind die Krystalle sehr leicht löslich; die wässerige Lösung hält sich kalt sehr lange und ist weit beständiger als die Lösungen aller bisher angeführten Verbindungen; beim Kochen scheidet sich jedoch auch hier Metalloxyd ab. Durch Kochen mit Natronlauge werden die Krystalle unter quantitativer Abscheidung von Silberoxyd zersetzt; denn die Lösung ist nach dem Kochen frei von Silbersalz, der Niederschlag frei von Borsäure. Natriumkarbonat dagegen verändert die Lösung auch beim Erhitzen kaum. Merkwürdig ist das Verhalten des Salzes gegen Alkohol. Erhitzt man das trockene Salz mit absolutem Alkohol, so wird es erst braun, wie wenn Silberoxyd entstünde, und schliesslich scheidet sich ein prächtiger Silberspiegel ab. Aus konzentrierter, wässeriger Lösung wird dagegen das Salz durch Alkohol unverändert wieder ausgefällt und ist dann auch bei längerem Kochen beständig. Setzt man das Salz dem Licht aus, so verändert es sich ähnlich dem Chlorsilber, indem seine Farbe in Violett übergeht.

Hier am Schlusse dieses Abschnittes seien die beschriebenen ammoniakhaltigen Metallborate übersichtlich nebeneinandergestellt:

1. Ammoniakkupferborat: $B_4 O_7 Cu\ 4NH_3 + 7H_2O$, lasurblaue, tetraëderähnliche Krystalle; durch Wasser in Borsäure und borsaures Salz, durch Natronlauge unter quantitativer Abscheidung von Kupferoxyd zersetzlich.
2. Ammoniaknickelborat: $B_4 O_7 Ni\ 4NH_3 + 7H_2O$, hellblaue prismatische Nadeln, durch Wasser zersetzlich.
3. Ammoniakkobaltoborat: $B_4 O_7 Co^{II}\ 4NH_3 + 7H_2O$, rostbraune tetragonale Säulen.
4. Ammoniakkobaltoborat: $B_4 O_7 Co^{II}\ 4NH_3 + 11H_2O$, gelbrote Krystalle; beide Salze scheiden beim Erhitzen der wässerigen Lösung Kobaltihydroxyd ab und reagieren nicht mit Jodkaliumlösung.
5. Ammoniakkobaltiborat: $B_4 O_9 Co^{III}\ 4NH_3 + 7H_2O$, kleine dunkelbraune Nadeln, in Wasser schwerlöslich, doch ist zum Unterschiede von den Kobaltosalzen 3 und 4 die Lösung beständig und scheidet aus angesäuerter Jodkaliumlösung Jod aus.
6. Ammoniakquecksilberborat: $B_4 O_7 Hg\ 3NH_3 + 4H_2O$, weisse quadratische Plättchen, durch Wasser in basisches Salz und freie Borsäure zersetzlich.
7. Ammoniakchromiborat: $B_6 O_{12} Cr_2\ 3NH_3 - 6H_2O$, bläulich grüne Krystalle, in kaltem Wasser ohne Zersetzung löslich, durch Natriumkarbonat unter quantitativer Abscheidung von Chromhydroxyd zersetzlich.
8. Ammoniaksilberborat: $B_8 O_{13} Ag_2\ 4NH_3 + 7H_2O$, weisse hexagonale Nadeln, in Wasser ohne Zersetzung löslich; scheidet beim Erwärmen mit absolutem Alkohol einen Silberspiegel ab.

Hieraus ergiebt sich, dass die schwach saure Borsäure im Stande ist, mit verschiedenen schwach basischen Metalloxyden wohl charakterisierte krystallinische Salze zu bilden, wenn man durch Hinzutritt von Ammoniak zum Metallatom die basische Gruppe verstärkt.

Auffallend ist die Tatsache, dass mit Ausnahme der Quecksilberverbindung alle Salze der zweiwertigen Metalle 4 Moleküle Ammoniak und ein Molekül der Tetraborsäure enthalten. Diese Form der Borsäure ist also trotz der stark alkalischen Reaktion des zur Darstellung verwendeten Ammoniakgemisches bevorzugt vor den einfacheren Molekülen der Ortho- oder Metaborsäure.

Von der komplizierten Struktur der Tetraborsäure rührt wohl die merkwürdige Erscheinung her, dass die mit dieser Säure verbundenen Schwermetalle nicht die sonst übliche Zahl von Ammoniakmolekülen um sich gruppiert haben.

Nickelchlorür- oder bromür und auch Nickelsulfat verbinden sich mit 6 Molekülen Ammoniak, während das von mir dargestellte Tetraborat nur 4 Moleküle Ammoniak enthält.

Kobaltonitrat und Kobaltochlorid liefern Ammoniakverbindungen wie $Co(NH_3)_6(No_3)_2$ und $Co(NH_3)_6 Cl^2$, die sehr unbeständig sind und an der Luft durch Oxydation rasch in Kobaltiammine übergehen. Die von mir erhaltenen Kobaltosalze der Tetraborsäure enthalten nur 4 Moleküle Ammoniak und gehen nur äusserst langsam in das Kobaltitetraborat $B_4O_9Co_2^{III}4NH_3 + 7H_2O$ über. Also auch die Oxydierbarkeit des Kobaltoatoms erscheint beträchtlich vermindert, wenn an Stelle von Halogenwasserstoff oder Salpetersäure die komplizierte Tetraborsäure tritt. Man kann vielleicht denken, dass die Oxydierbarkeit der Kobaltosalze in ammoniakalischer Lösung

von der Stärke der Säure abhängt und den vorliegenden Fall damit erklären, dass die Tetraborsäure nur eine schwache Säure ist. Dem muss man aber entgegenhalten, dass die Ammonioktetraborate auch entstehen, wenn Kobaltosulfat- oder nitrat in die ammoniakalische Borsäurelösung eingetragen wird. Also trotz der Anwesenheit von Ammonsulfat oder Ammonnitrat entsteht ein beständiges Kobaltosalz. Dies kann nur durch die Annahme erklärt werden, dass die Tetraborsäure auf den Oxydationsverlauf hindernd wirkt, weil sie sich mit dem Kobaltoatom vereinigt. Dass nun ein Ammoniakkobaltotetraborat durch den Luftsauerstoff viel schwieriger oxydiert wird als z. B. ein Ammoniakkobaltosulfat- nitrat oder -chlorid kann nicht von der nur schwach sauren Natur der Tetraborsäure herrühren, denn Kohlensäure ist gewiss nicht stärker sauer als Borsäure und doch oxydiert sich eine Mischung von Kobaltochlorid mit Ammoniak und Ammonkarbonat an der Luft rasch unter Bildung von Karbonatotetramminkobaltichlorid $Co(NH_4)_4 Co_3 Cl$.

Es ist deshalb wohl anzunehmen, dass das komplizierte und umfangreiche Molekül durch räumlichen Einfluss die Oxydierbarkeit des Kobaltoatoms verringert und auch die Anzahl der daran zu fixierenden Ammoniakmoleküle vermindert.

Sehr auffallend ist auch die Zusammensetzung der aus Chromhydroxyd und ammoniakalischer Borsäurelösung erhaltenen grünen Chromverbindung: $B_6 O_{12} Cr_2 3NH_3 + 6H_2O$, wenn man bedenkt, dass Chromhydroxyd mit einem Gemisch von Ammoniak und Salmiak im Wesentlichen das prachtvoll hochrote Chloroaquotetramminchromchlorid: $(Cl\ Cr\ 4NH_3 | H_2O)\ Cl_2$

und das carmoisinrote Chloropentamminchromichlorid: $(Cl\,Cr\,5\,NH_3)Cl_2$ liefert. Bei dem Borat ist die Bildung eines festen Chromammoniakkomplexes nicht zustande gekommen, wie die grüne, noch an das Chromoxyd erinnernde Farbe und die geringe Anzahl der aufgenommenen Ammoniakmoleküle beweist. Das Ausbleiben der Komplexbildung kann nur durch die komplizierte Natur der Hexaborsäure verursacht sein.

Man gewinnt so aus den Borsäuremetallammoniakverbindungen einen ganz neuen Gesichtspunkt für das Verständnis des Reaktionsverlaufes bei der Einwirkung der Luft auf Gemische von Kobaltsalzen und Ammoniak wie auch der Vorgänge bei der Bildung stabiler Metallammoniakkomplexe überhaupt. Für deren Zustandekommen ist es offenbar nötig, dass die Säuregruppen kein räumliches Hindernis bieten bei der vom Schwermetallatom ausgehenden Koordinierung der Ammoniakmoleküle. Ist die Säuregruppe zu gross, dann wird sie zu viel Raum einnehmen, sodass der Komplex aus einem Metallatom und 6 Ammoniakmolekülen (die teilweise durch Wasser ersetzbar sind) sich nicht mehr bilden kann.

Salze der phosphorigen Säure.

Wie die Borsäure ist auch die phosphorige Säure nur eine schwache Säure, und von ihr sind bis jetzt wie von jener krystallisierte Schwermetallverbindungen kaum bekannt. Die wenigen Salze, die in der Litteratur angeführt sind, wurden als pulverige oder flockige Niederschläge beschrieben und über ihre Reindarstellung ist kaum Nennenswertes zu finden. So bezeichnen Rose[1]) und Rammelsberg[2]), die fast allein über Phosphite gearbeitet haben, die Salze des Nickels und Kobalts als grüne bezw. blassrote amorphe Körper; nur von der Zink- und Kupferverbindung spricht Rammelsberg[3]) als von „körnigen und krystallinischen Niederschlägen", während Rose auch von diesen Metalloxyden nur pulverige Verbindungen erhalten hat. Dargestellt wurden alle diese Körper durch direkte Umsetzung von Ammoniumphosphit mit den entsprechenden Metallsalzen oder durch Einwirkung einer wässerigen, nur teilweise mit Ammoniak neutralisierten Lösung von Phosphortrichlorid auf Metallsalzlösungen. Erst jüngst ist es Amat[4]) gelungen, ein Bleiphosphit in durchsichtigen Krystallen

[1]) P. A. 9 und 12.
[2]) P. A. 131.
[3]) P. A. 132.
[4]) C. r. 110.

darzustellen, indem er das amorphe neutrale Salz in wässerige, konzentrierte phosphorige Säure eintrug und die Lösung krystallisieren liess. Dabei erhielt er jedoch kein normales, sondern ein saures Salz von der Formel: $PbH_4P_2O_6$.

Die Versuche, die ich mit der Borsäure machte, habe ich nun auch auf die phosphorige Säure ausgedehnt und habe auch von ihr einige krystallisierte Metallammoniakverbindungen dargestellt.

Vom analytischen Teil der Arbeit möge vorausgeschickt werden, dass die Salze mit rauchender Salpetersäure 24 Stunden lang im Einschmelzrohr auf 150^0 bis 160^0 erhitzt wurden, um die phosphorige Säure vollkommen in Phosphorsäure überzuführen. Alsdann wurden die Metalle als Sulfide abgeschieden und im Filtrat die Phosphorsäure als Ammoniummagnesiumphosphat gefällt. Nur bei dem Chromsalz musste ein anderer Weg eingeschlagen werden, der später kurz angegeben werden soll.

Wie bei den Boraten, so will ich auch hier mit der Beschreibung des Kupfersalzes beginnen. Das Kupriammoniumphosphit krystallisiert in tiefdunkelblauen, stark hygroskopischen Täfelchen, die im polarisierten Licht keine Interferenzerscheinungen zeigen. Es wurde auf folgende Weise dargestellt: Eine ziemlich konzentrierte Kupfervitriollösung vermischte ich mit einer ammoniakalischen Lösung von phosphoriger Säure, die ein oder nur wenig überschüssiges Ammoniak enthielt. Der dabei entstehende hellblaue Niederschlag von Kupferphosphit wurde abfiltriert, mit sehr verdünntem Ammoniakwasser gewaschen und zuletzt in starkem Ammoniak gelöst. Die filtrierte Lösung engte ich wie bei den

Salzen der Borsäure bis zur Krystallisation in Ammoniakatmosphäre ein. Hierbei — wie auch bei den später zu beschreibenden Salzen — zeigte sich jedoch, dass wahrscheinlich infolge der leichten Zerfliesslichkeit der Körper, eine Abscheidung von Metallammoniakphosphit nur recht selten eintrat. In den meisten Fällen erhielt ich auch bei vorsichtigstem Arbeiten eine nur oberflächlich krystallinisch erstarrte Masse, die hauptsächlich aus Ammoniumphosphit bestand und die durch etwas gelöstes Metalloxyd gefärbt war. Beim Kupfersalz konnte ich diesem Uebelstand dadurch abhelfen, dass ich zu der Lösung noch eine gesättigte Lösung von Kupferhydroxyd in konzentriertestem Ammoniak zusetzte. Die auf diesem Wege erhaltenen Krystalle wurden wiederum in Ammoniakatmosphäre getrocknet, da sie ihr Ammoniak äusserst leicht verlieren, viel leichter noch als das Kupriammonborat. Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

0,3625 gr Substanz ergaben $CuS = 0{,}1547$ gr
und $Mg_2P_2O_7 = 0{,}2145$ „
0,2308 „ „ erforderten 31,1 ccm

$^1/_{10}$ normal Salzsäure zur Neutralisation des Ammoniaks. Daraus berechnet sich:

gef. %	Verhältnis	ber. % f. P_2O_3 $2CuO$ $5NH_3$ $1H_2O$
$CuO = 42{,}4$	$0{,}53 = 2$	42,68
$P_2O_3 = 29{,}3$	$0{,}26 = 1$	29,57
$NH_3 = 22{,}9$	$1{,}34 = 5$	22,85
$H_2O = 5{,}4$	$0{,}30 = 1$	4,9

woraus die Formel folgt:

$$2\,CuHPO_3\,5NH_3.$$

Das Salz ähnelt in seinem chemischen Verhalten in vieler Beziehung dem Kupferammoniakborat. So zer-

setzt es sich mit Wasser bereits in der Kälte unter Abscheidung eines flockigen, blauen Niederschlages, während freie Säure in Lösung geht. Ferner ist es wie das Borat in Ammoniakwasser leicht mit lasurblauer Farbe löslich, in Alkohol dagegen unlöslich. Die ammoniakalische Lösung wird infolgedessen durch Alkohol gefällt und zwar scheidet sich ein schweres, blaues Oel ab, das beim Schütteln schnell krystallinisch erstarrt. Mit Natronlauge fällt zunächst blauweisses, basisches Salz aus; bei längerem Kochen mit überschüssigem Alkali entsteht schliesslich reines Kupferoxyd. Kohlensäure zersetzt das Salz leicht; es bildet sich basisches Kupferkarbonat, während ein Teil des Kupfers infolge des entstandenen Ammonkarbonats in Lösung bleibt. Schon beim Liegen an der Luft verliert der Körper leicht Ammoniak, wobei seine intensiv dunkelblaue Farbe in hellblau übergeht. Beim Erhitzen entweicht Ammoniak, im Rückstand befindet sich Phosphormetall und Phosphorsäure.

Die Salze des Nickel- und Kobaltoxyduls gleichen in ihrem chemischen Verhalten vollkommen dem eben beschriebenen Kupfersalz; es sollen deshalb im Folgenden nur ihre Darstellung und ihre physikalischen Eigenschaften erörtert werden.

Zur Bereitung des Nickelsalzes fällte ich Nickelsulfatlösung durch eine stark ammoniakalische Lösung von phosphoriger Säure. Der entstandene blaugrüne Niederschlag, der Nickeloxyd, phosphorige Säure und Ammoniak enthielt, wurde abfiltriert, mehrmals mit sehr verdünntem Ammoniakwasser gewaschen, dann zunächst in feuchter und schliesslich in trockener Ammoniakatmosphäre aufbewahrt. Dies geschah, um die Verbindung

mit der grösstmöglichen Ammoniakmenge zu erhalten. Der Körper stellt ein stengliges, verästeltes Aggregat von kleinen hellblauen Nädelchen dar, die ebensowenig wie das Kupfersalz doppelbrechend sind. Zur Analyse wurde erst dann geschritten, als eine Gewichtsveränderung auch bei wiederholtem, mehrere Tage langem Stehen in Ammoniakatmosphäre nicht mehr stattfand. Die ermittelten Zahlen sind:

0,2476 gr Substanz ergaben $NiO = 0{,}1068$ gr
und $Mg_2P_2O_7 = 0{,}1567$ „
0,1575 „ „ erforderten 18,5 ccm

$^1/_{10}$ normal Salzsäure zur Bindung des Ammoniaks. Hieraus ergiebt sich prozentual:

gef. %	Verhältnis	ber. % für $PO_3HNi\,2NH_3$
$NiO = 43{,}1$	$0{,}59 = 2$	43,4
$P_2O_3 = 31{,}5$	$0{,}29 = 1$	31,8
$NH_3 = 20{,}0$	$1{,}2 = 4$	19,6
$H_2O = 5{,}4$	$0{,}3 = 1$	5,2

woraus sich die Formel ergiebt:

$$P_2O_3\,2NiO\,H_2O\,4NH_3 \text{ oder } PO_3HNi\,2NH_3.$$

Beim Lösen von überschüssigem Nickelhydroxyd in verdünntem Ammoniakwasser und in einer ammoniakalischen Lösung von phosphoriger Säure erhielt ich eine hellblaue Flüssigkeit. Das nur wenig freies Ammoniak enthaltende Filtrat wurde im lose verschlossenen Erlenmeyer der Krystallisation überlassen. Nach einigen Wochen schieden sich grasgrüne fast 2 cm lange quadratische oder dem quadratischen System sehr nahe stehende Säulen ab, die sich aber schon beim Waschen mit stark verdünntem Ammoniakwasser veränderten.

Das Kobaltoammoniakphosphit hat die Formel: $(PO_3H)_4 Co_3 (NH_4)_2 4NH_3 3H_2O$. Es ist von violetter Farbe und besteht aus breiten, plattgedrückten, fast blätterigen Prismen, die auf polarisiertes Licht kaum einwirken. Gegen Wasser sind die Krystalle weit beständiger als das Nickelammoniakphosphit; während dieses mit kaltem Wasser sofort unter Bildung eines amorphen grünen Pulvers zerfällt, löst sich das Kobaltsalz in der Kälte zunächst unverändert; beim Erhitzen tritt Zersetzung ein. Die ammoniakalische Lösung ist hellblutrot; aus ihr wird durch Alkohol ein blaues Oel gefällt, das an feuchter Luft, wahrscheinlich durch Aufnahme von Wasser rot wird. Ich gelangte zu dem Salz auf folgendem Wege: Zunächst schlämmte ich frisch gefälltes und gut gereinigtes Kobaltohydroxyd in Ammoniak und wässeriger phosphoriger Säure auf, wobei ich die Gegenwart von Luft nach Möglichkeit ausschloss. Aus der hierbei entstandenen und filtrierten roten Lösung fiel auf Zusatz von konzentriertem Ammoniak ein Aggregat von pfirsichblütroten breiten Prismen aus, die filtriert, mit verdünntem Ammoniakwasser gewaschen und in derselben Weise wie die Krystalle des Nickelsalzes getrocknet wurden. Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

0,3785 gr Substanz ergaben $Co_3O_4 = 0{,}1400$ gr
und $Mg_2P_2O_7 = 0{,}2590$ „
0,2150 „ „ erforderten $^1/_{10}$ n HCl = 20,1 ccm.

Daraus ergiebt sich:

	gef. %	Verhältnis	ber. % f. $2P_2O_3\ 3CoO\ 6NH_3\ 6H_2O$
CoO	= 34,7	0,46 = 3	34,4
P_2O_3	= 33,9	0,31 = 2	32,6
NH_3	= 15,9	0,93 = 6	15,6
H_2O	= 15,5	0,9 = 6	16,4

woraus die Formel resultiert:

$$(PO_3H)_4\,Co_3\,(NH_4)_2\,4\,NH_3\,3\,H_2O.$$

Da die rote ammoniakalische Lösung dieses Salzes auf Zusatz von Alkohol ein blaues Oel liefert, das an feuchter Luft durch Aufnahme von Wasser rot wird, so kann hier nur eine Kobaltoammoniakverbindung vorliegen. Wichtig ist, dass diese ähnlich wie das früher beschriebene (pag. 22) Kobaltoammonborat nicht die für Kobaltoammoniaksalze normale Anzahl von 6 Ammoniakmolekülen enthält, sondern einem viel niedrigeren Typus enspricht.

Erwähnt möge noch sein, dass sich beim Erhitzen dieser Verbindung Phosphorwasserstoff entwickelt, was bei der Nickel- und Kupferverbindung nicht der Fall ist. Diese sind wasserfrei nach den Formeln: $PO_3HNi\,2\,NH_3$ und $2\,PO_3HCu\,5\,NH_3$ zusammengesetzt und liefern beim Erhitzen ausser Pyro- und Metaphosphaten Metallphosphide. Das Kobalt hat im Gegensatz zu Nickel und Kupfer nur geringe Tendenz zur Phosphidbildung und ausserdem enthält seine Ammoniakphosphorigsäureverbindung: $(PO_3H)_4\,Co_3\,(NH_4)_2\,4\,NH_3\,3\,H_2O$ viel Wasser, sodass beim Erhitzen wahrscheinlich eine weitgehende Hydrolyse eintritt, deren Produkte Kobaltoxydul und Ammoniak einerseits, phosphorige Säure andererseits sind. Diese muss dann schliesslich in Phosphorsäuren und in Phosphorwasserstoff zerfallen.

Am leichtesten zu erhalten und am besten charakterisiert ist das Zinkammonphosphit. Frisch gefälltes Zinkhydroxyd wurde in starkem Ammoniakwasser gelöst und in die Lösung krystallisierte phosphorige Säure eingetragen. Das Filtrat wurde wie bei der Darstellung der Kupferverbindung in Ammoniakatmosphäre eingeengt

und der Krystallisation überlassen; es möge dabei erwähnt werden, dass die Abscheidung der Krystalle des Zinkammoniumphosphits nicht durch vorheriges Ausfallen von phosphorigsaurem Ammon, wie dies namentlich beim Kupfersalz der Fall war, erschwert wurde. Der Grund hierfür liegt in der Schwerlöslichkeit des Zinksalzes, während das Ammonphosphit viel leichter löslich ist. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren war das Salz rein zur Analyse:

0,4305 gr Substanz ergaben $ZnO = 0{,}1965$ gr
und $Mg_2P_2O_7 = 0{,}2680$ „
0,1573 „ „ erforderten $^1/_{10}$ n HCl = 17,3 ccm

Aus diesen Zahlen folgt:

gef. %		Verhältnis	ber. % für $PO_3HZn\,2NH_3$
ZnO	= 45,6	0,56 = 2	45,4
P_2O_3	= 30,9	0,28 = 1	30,6
NH_3	= 18,7	1,10 = 3	19,0
H_2O	= 4,8	0,28 = 1	5,0

Es ergiebt sich somit die Formel:

$$2\,ZnO\,P_2O_3\,4NH_3\,H_2O \text{ oder } PO_3HZn\,2NH_3.$$

Die Krystalle setzen sich zu einem weissen und undurchsichtigen Aggregat zusammen, das aus grösseren verästelten, schiefwinkligen Säulen besteht. Doppelbrechung zeigen die Krystalle nicht. Wie bereits erwähnt, sind sie in Wasser, selbst ammoniakalischem sehr schwer löslich; ihre Lösung ist in der Kälte ziemlich beständig, doch in der Hitze zersetzt sie sich wie die Lösungen aller bisher betrachteten Salze unter Abscheidung eines flockigen Niederschlages. In Alkalilaugen löst sich das Salz, wie zu erwarten ist, klar auf unter Bildung von Zinkat und Alkaliphosphit, während

Sodalösung basisches Zinkkarbonat fällt. In Alkohol ist es unlöslich.

Ausser diesen Phosphiten der Ammoniakverbindungen des Kupfer- und Zinkoxyds, des Nickel- und Kobaltoxyduls, habe ich auch vom Chrom ein Chromammoniakphosphit dargestellt. Versetzt man Chromisulfatlösung mit einer ammoniakalischen Lösung von phosphoriger Säure, so erhält man eine flimmernde Ausscheidung von in der Lösung lange suspendiert bleibenden grauen Blättchen. Das Ausfallen dieses Körpers erinnert lebhaft an die Ausscheidung des Jodbleies, wenn man dieses aus heisser essigsaurer Lösung krystallieren lässt; nur ist die Farbe nicht goldgelb, sondern bleigrau. Die Flimmerblättchen wurden abfiltriert, mit verdünntem Ammoniakwasser gewaschen und dann wie das Nickel- und Kobaltsalz erst in feuchte Ammoniakatmosphäre gebracht und zuletzt über Ammoniak getrocknet. Die Analyse des Körpers ergab folgende Zahlen:

0,3475 gr Substanz ergaben $Cr_2O_3 = 0{,}0826$ gr
und $Mg_2P_2O_7 = 0{,}2356$ „
0,2100 „ „ erforderten 31,9 ccm.

$^1/_{10}$ normal Salzsäure zur Bindung des Ammoniaks. Prozentual ergiebt sich hieraus:

	gef. %	Verhältnis	ber. % f. $2P_2O_5\,Cr_2O_3\,10NH_3\,6H_2O$
Cr_2O_3	= 23,8	0,16 = 1	23,5
P_2O_5	= 33,6	0,31 = 2	33,8
NH_3	= 25,8	1,52 = 10	26,1
H_2O	= 16,8	0,96 = 6	16,6

woraus die Formel folgt:

$$(PO_3H)_4\,Cr_2\,(NH_4)_2\,8NH_3\,3H_2O.$$

Der Körper stellt ein prächtig dunkelgrünes, vielverästeltes, säuliges Krystallaggregat dar, das ohne Einfluss auf polarisiertes Licht ist. Gegen Natronlauge und Natriumkarbonat verhält es sich ähnlich dem Zinksalz und analog dem Chromammoniakborat[1]). In kalter Natronlauge löst es sich unverändert mit grüner Farbe; beim Erhitzen fällt jedoch ein missfarbener Niederschlag aus. Sodalösung scheidet Chromhydroxyd ab. In Ammoniak ist es sehr leicht mit intensiv dunkelgrüner Farbe löslich und wird aus der Lösung durch Alkohol gefällt.

Bei der Analyse dieser Verbindung folgte ich der Vorschrift, die Friedheim in seiner Quant. Anal. auf pag. 250 angiebt. Das Salz wird zunächst zur Oxydation der phosphorigen Säure mit rauchender Salpetersäure im Einschmelzrohr 24 Stunden lang auf 150° erhitzt. Die gebildete Phosphorsäure wird alsdann in salpetersaurer Lösung mit Ammoniummolybdat als phosphormolybdänsaures Ammon abgeschieden, der Niederschlag in Ammoniak gelöst und in der Lösung die Phosphorsäure nunmehr als Ammoniummagnesiumsphosphat gefällt. Im Filtrat des Niederschlages von phosphormolybdänsaurem Ammon wird erst durch Eindampfen der grösste Teil des hierbei sich ausscheidenden Molybdäns entfernt und der Rest durch Fällung als Schwefelmolybdän weggeschafft. Das Chrom wird alsdann in gewöhnlicher Weise mit Ammoniak abgeschieden und als Chromoxyd zur Wägung gebracht.

Ueberblickt man schliesslich die hier beschriebenen Metallammoniakverbindungen der phosphorigen Säure:

---

[1]) Vgl. pag. 27.

1. Kupferammoniakphosphit: $2PO_3HCu\,5NH_3$, dunkelblaue hygroskopische Tafeln, in Ammoniak löslich, durch Wasser in der Kälte zersetzlich.
2. Nickelammoniumphosphit: $PO_3HNi\,2NH_3$, hellblaue Nädelchen, durch Wasser zersetzlich.
3. Kobaltammoniakphosphit: $(PO_3H)_4\,Co_3\,(NH_4)_2\,4NH_3\,3H_2O$, violette, blätterige Prismen, in kaltem Wasser löslich; entwickelt beim Erhitzen Phosphorwasserstoff.
4. Zinkammoniakphosphit: $PO_3HZn\,2NH_3$, weisse, schiefwinklige Säulen, in kaltem Wasser und Natronlauge löslich, durch heisses Wasser zersetzlich.
5. Chromammoniakphosphit: $(PO_3H)_4\,Cr_2\,(NH_4)_2\,8NH_3\,3H_2O$, dunkelgrünes, säuliges Krystallaggregat, in kalter Natronlauge löslich; Sodalösung fällt Chromhydroxyd.

so folgt, dass mit Ausnahme des Chromisalzes sich die bei den Boraten gemachte Erfahrung bestätigt, indem die Anzahl der aufgenommenen Ammoniakmoleküle geringer ist als bei den Verbindungen derselben Metalle mit einfachen Säureresten oder Halogenatomen.

Eine organische Borverbindung.

Organische Abkömmlinge des Bors sind schon seit langer Zeit bekannt. Erwähnt seien z. B. der von Ebelmen und Bouquet[1]) zuerst erhaltene Borsäuretrimethylester und die von Schiff[2]) dargestellten Borsäureäthyl- und Borsäureglycerinester. In diesen Verbindungen tritt das Bor als Säure auf; es ist also mit dem Kohlenstoff nicht direkt, sondern durch Sauerstoff verbunden. Man kennt jedoch auch Derivate, in denen Kohlenstoff-Bor-Bindungen vorkommen. Zu ihnen gehören das Bortrimethyl und das Bortriäthyl, die beide zuerst von Frankland[3]) beschrieben wurden. Auch sei von den Borverbindungen der Fettreihe noch das Diäthylborsäureäthylat angeführt, bei dem das Boratom teils an Sauerstoff und teils an Kohlenstoff gebunden ist. Die bis jetzt bekannten aromatischen Abkömmlinge des Bors leiten sich sämtlich von der Borsäure ab; es soll hier nur Erwähnung finden das Borsäureanilid, das Schiff[4]) und die Bordisalicylsäure, die Jahns[5]) beschrieben hat.

---

[1]) A. 60, 241.
[2]) A. spl. 5, 216, Z. 1866, 14.
[3]) A. 124, 129, J. 1876.
[4]) loc. cit.
[5]) J. 1878.

Ich habe nun versucht, Resorcinreste mit Bor zu verknüpfen und habe dabei zunächst die Einwirkung von Borsäure auf Resorcin näher studiert. Da zu erwarten ist, dass ein Molekül Borsäure mit drei Molekülen Resorcin reagiert und letzteres aus dem Reaktionsprodukt leichter zu entfernen ist als die unverbrauchte Borsäure, so wandte ich einen Ueberschuss an Resorcin an und erhitzte ein Molekül Borsäure (70 gr) mit etwa vier Molekülen Resorcin (450 gr) sechs Tage lang im Oelbad auf 150—160°. Hierbei färbte sich allmählich die ganze Masse rot und schliesslich hinterblieb eine braune, tiefdunkelgrün und braunrot schillernde Schmelze. Das entstandene Produkt wurde auf folgende Weise gereinigt: Zunächst entfernte ich den Hauptüberschuss des Resorcins durch anhaltendes Erhitzen auf 150° im Oelbad; ich führte dies in einem Becherglase aus, um dem absublimierenden Resorcin eine grosse Abzugsöffnung zu lassen. Zur Entfernung der nicht in Reaktion getretenen Borsäure erhitzte ich dann die methylalkoholische Lösung der Schmelze mit feinst gepulvertem, vorher gut entwässertem Kalk mehrere Tage lang zum Sieden; die Borsäure sollte dadurch an den Kalk gebunden werden. Zwar hatte sich eine teilweise Vereinigung vollzogen, doch erwies sich nach dem Abfiltrieren des Kalkes und des borsauren Calciums der Methylalkohol beim Abdestillieren noch als Borsäure haltig[1]). Das Lösen und Sieden der Schmelze mit Methylalkohol und das Abdestillieren des letzteren wurde so oft wiederholt, bis

[1]) Die freie Borsäure hat sich beim Erhitzen mit dem siedenden wasserfreien Methylalkohol zu Borsäuremethylat vereinigt, eine lange bekannte Reaktion, die bereits bei Bouquet und Ebelmen (loc. cit) und bei Schiff (loc. cit) als Bildungsweise der Borsäureester Erwähnung findet.

im Destillat keine Spur Borsäure mehr nachweisbar war. Da der aus Borsäure und Resorcin gebildete Körper in Alkohol leicht, in Aether dagegen nicht löslich ist, das Resorcin und die aus ihm beim Erhitzen entstehenden Produkte sich hingegen in beiden leicht lösen, so war es möglich, die letzten Anteile an Resorcin u. s. w. durch mehrmaliges Lösen des Körpers in wenig absolutem Alkohol und Fällen der Lösung mit wasserfreiem Aether fortzuschaffen. So gereinigt stellt der Körper ein kaffeebraunes Pulver dar, das unter dem Mikroskop einige spiegelnde Flächen zeigt, jedoch auf polarisiertes Licht ohne Einwirkung ist. In Natronlauge löst er sich mit prächtig roter Farbe und grüner Fluoreszenz. Lässt man Licht durch eine Schicht der stark verdünnten alkalischen Lösung hindurch auf den Spalt des Spektralapparates fallen, so werden wie bei einer gleich starken Lösung des Fluoreszeïns die Farben von den Linien E bis G ausgelöscht, das sind hauptsächlich die grünen, z. T. auch die blauen Farben des Spektrums. Wie das Fluoreszeïn ist auch dieser Körper in Wasser und verdünnten Säuren schwerlöslich, löst sich aber in konzentrierten Säuren — auch Essigsäure — und kann aus solchen Lösungen durch Verdünnen mit Wasser wieder abgeschieden werden. Ebenso löst er sich, wie bereits erwähnt, in Alkohol, ferner in Natronlauge und in Natriumkarbonat, Von den meisten organischen Lösungsmitteln, Benzol, Aether, Ligroïn, Chloroform und Schwefelkohlenstoff wird er nicht gelöst.

Bei der Analyse wurden folgende Zahlen ermittelt:

0,5350 gr Substanz ergaben B_2O_3 = 0,0577 gr
0,1145 „ „ „ CO_2 = 0,2997 „
H_2O = 0,0420 „

In Prozente ungerechnet ergiebt sich:

gef. %	Verhältnis	ber. % f. $BC_{18}H_{11}O_4$
B = 3,4	0,3 = 1	3,6
C = 71,4	5,1 = 17	71,5
H = 3,9	3,9 = 13	3,6
Differenz O = 21,3	1,4 = 4	21,3
100,0		100,0

Sodass dem Körper die Formel zukommt:

$$BC_{18}H_{11}O_4.$$

Die Borsäure wurde durch Glühen mit Kalk gefunden.

Zur Bestimmung der Anzahl der Hydroxylgruppen stellte ich das Acetylderivat des Körpers dar. Ich fand, dass durch blosses Sieden mit Essigsäureanhydrid die Acetylierung nicht quantitativ erfolgte und führte sie deshalb unter Zusatz von einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure durch. Nach ungefähr dreitägigem Sieden wurde das überschüssige Essigsäureanhydrid abdestilliert bis die zurückbleibende Lösung auf Syrupkonsistenz eingeengt war. Dann wurde mit wasserfreiem Aether gefällt und das braune Pulver mit wenig absolutem Alkohol aufgenommen und zur weiteren Entfernung des Essigsäureanhydrids mehrere Tage auf dem Wasserbad unter stetem Ersatz des verdampften Alkohols erhitzt, wobei das Essigsäureanhydrid sich mit dem Alkohol zu Essigäther verband und als solcher entwich. Schliesslich fällte ich die stark eingedampfte alkoholische Lösung mit wasserfreiem Aether und liess die Fällung einige Stunden in Kältemischung stehen, wodurch sowohl die Abscheidung wie das Absitzen des Niederschlages sehr befördert wurde. Es zeigte sich, dass die Fällung noch immer hartnäckig Spuren von Essigsäureanhydrid fest-

hielt, sodass die letzten Anteile desselben durch wiederholtes Lösen und Sieden mit Alkohol und Fällen mit Aether entfernt werden mussten.

Das Acetylderivat ist ein schwarzbraunes, körniges Pulver, das in Alkohol mit brauner Farbe, aber viel schwieriger als die nicht acetylierte Verbindung löslich ist. In Natronlauge löst es sich ebenfalls mit brauner Farbe und seine Lösung zeigt Fluoreszenz. Beim längeren Kochen mit verdünnten Säuren, z. B. verdünnter Schwefelsäure spaltet sich etwas Essigsäure — scheinbar nur wenig — ab. Der vacuumkonstante Körper lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

0,4760 gr Substanz ergaben $B_2O_3 = 0{,}0470$ gr
0,1085 „ „ „ $CO_2 = 0{,}2705$ „
und $H_2O = 0{,}0420$ „

Hieraus berechnet sich:

gef. %	Verhältnis	ber. % f. $BC_{22}H_{15}O_6$
B = 2,7	0,25 = 1	2,8
C = 68,0	5,6 = 22	68,4
H = 4,3	4,3 = 18	3,9
Differenz O = 25,0	1,6 = 6	24,9
100,0		100,0

Dem Körper kommt demnach die Formel zu:

$$BC_{22}H_{15}O_6.$$

Durch Vergleichung mit der nicht acetylierten Verbindung, für die ich die Formel $BC_{18}H_{11}O_4$ ermittelt habe, findet man, dass nur zwei Acetylgruppen eingetreten sind, woraus zu schliessen ist, dass auch nur zwei Hydroxylgruppen vorhanden sind.

Die wichtigste Frage, um die es sich hier handelt,

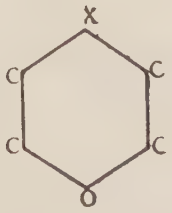
ist die: Darf man annehmen, dass das Boratom drei Resorcinmoleküle ohne Vermittlung von Sauerstoff verkettet, also durch Bor-Kohlenstoffbindung, oder ist die Verbindung als ein komplizierter Ester der Borsäure aufzufassen? Gegen letztere Annahme spricht die Beständigkeit gegen verseifende Mittel: Die salzsaure Lösung des Körpers färbt zwar, da sie selbst braun ist, Curcumapapier braun, doch bleibt die für Borsäure so charakteristische Färbung mit Natronlauge oder Ammoniak aus; es tritt dabei nur intensive Braunfärbung ein. Freie Borsäure also, die sicher entstanden wäre, wenn das Bor als Säure in der Verbindung vorläge[1]), ist in der Lösung nicht vorhanden. Ebenso entweicht beim Sieden der methylalkoholischen Lösung kein Borsäureester. Man kann ferner den Körper in Natronlauge lösen und mit verdünnten Säuren unverändert wieder fällen, ebenso in konzentrierten Säuren lösen und aus den Lösungen durch Verdünnen mit Wasser wieder abscheiden, was nicht in Einklang mit der Annahme zu bringen ist, dass in der Verbindung ein Ester vorliegt.

Es widerstrebt zwar von vorne herein, anzunehmen, dass ein so schwer reduzierbares Oxyd wie die Borsäure ist mit Resorcin unter Bildung eines Karbides reagieren soll. Bedenkt man aber die Tendenz des Resorcins, mit den verschiedenartigsten Kohlenstoffverbindungen Fluoreszeïne zu bilden, so erscheint die Möglichkeit von Kohlenstoff-Bor-Verbindungen in einem anderen Lichte: denn es handelt sich hier um eine Substitution eines sehr

---

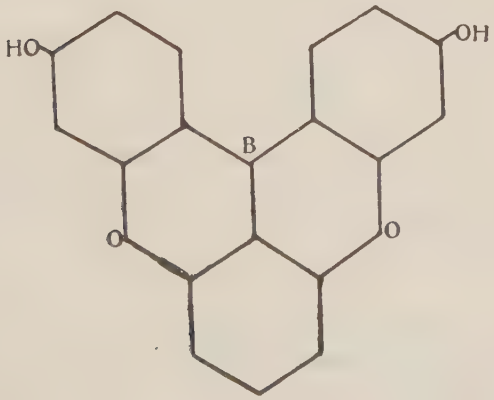
[1]) Sämtliche Ester der Borsäure sind äusserst unbeständig und werden durch Wasser und verdünnte Säuren sofort in die Komponenten gespalten. Vgl. Ebelmen u. Bouquet, Schiff, Jahns etc. loc. cit. loc. cit.

reaktionsfähigen organischen Moleküls begünstigt durch die Tendenz zur Bildung eines fluoranartigen Ringes:

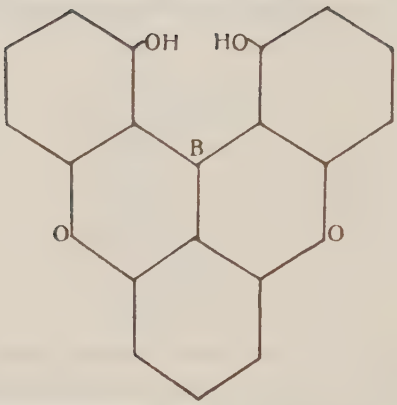


Ein Analogon des Fluorans muss wohl vorliegen, sonst wären die Farbeigenschaften des Borkörpers, speziell die Fluoreszenz mit der charakteristischen Lichtabsorption der Fluoreszeïne nicht verständlich. Nimmt man an, dass ein Boratom in drei Molekülen Resorcin drei Wasserstoffatome substituiert, dann sind für das Borfluoreszeïn folgende beiden Formeln möglich:

I.



II.



In beiden sind noch zwei Hydroxylgruppen vorhanden, sodass noch zwei Acetylgruppen eintreten können, wie dies mit der Analyse des Acetylderivates übereinstimmt.

Formel I erscheint nun wahrscheinlicher als II, da die Analogie mit dem Fluoreszein die para-Stellung der beiden Hydroxylgruppen zu dem das bindende Kohlenstoffatom ersetzenden Boratom erfordert.

Ausserdem fand ich, dass nach anhaltendem Erhitzen auf 220° die Substanz noch in verdünnter wässeriger Soda leicht löslich ist. Bei Formel II könnte man erwarten, dass durch anhaltendes Erhitzen abermals Wasser austritt zwischen den beiden Hydroxylgruppen desselben Moleküls, wodurch in Soda unlösliche Produkte entstehen müssten.

Zu demselben Borresorcinkörper gelangt man durch Einwirkung von Bortrichlorid auf Resorcin. Dabei tritt schon in der Kälte unter lebhafter Chlorwasserstoffent-

wicklung Rotfärbung ein, und zwar wird die Masse erst hellblutrot, dann carmoisinfarben, um schliesslich bei gesteigerter Temperatur in die braunrote Schmelze überzugehen. Ich habe den so gewonnenen Körper nicht vollkommen rein dargestellt, da bei der schwierigen Handhabung des Bortrichlorids — namentlich wegen des nie völlig auszuschliessenden Wassers — die Ausbeute auf diesem Wege zu gering ist. Nicht unerwähnt mag bleiben, dass ich aus dem carmoisinfarbenen Teile des Einwirkungsproduktes von Bortrichlorid auf Resorcin durch verdünntes Barytwasser einen blaugrünen Niederschlag erhielt, der sich in Säuren mit gelbroter Farbe löste und dann mit Natronlauge übersättigt blutrot wurde und schön fluoreszierte.

Leider wurde ich durch äussere Umstände an der Fortführung dieser Untersuchung über Borsäureresorcinverbindung verhindert, so dass die eben mitgeteilten Resultate nur anhangsweise hier Platz finden konnten.